

特约专栏

# 锂离子电池电极材料表界面结构的原子尺度表征

仝毓昕, 张庆华, 谷 林

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 锂离子电池充放电过程中, 锂离子的传输要穿过多种表面和界面, 表界面的性质对电池的功率密度、能量密度、充放电效率、使用寿命、循环稳定性等具有重要的影响。表界面一般具有与体相不同的结构, 在原子尺度上直接观察不同电化学状态下电极表界面的结构, 有助于从更深层次认识电化学反应机理和性能演化规律, 对于改善锂离子电池性能具有重要的指导意义。阐述了球差校正透射电子显微成像技术在研究电极材料表界面结构原子尺度研究中的应用, 介绍了特殊的相界面、SEI、表面相变、表面掺杂等, 探讨了表界面原子尺度结构与性能的内在关联, 提出了改善电池性能的针对性建议, 并对锂离子电池未来的发展从提高能量密度、避免固液界面副反应和改善电池性能三个方面进行了展望。

**关键词:** 锂离子电池电极材料; 球差校正扫描透射电子显微镜; 表界面原子尺度结构; 电化学反应机理; 表面相变; 相界面  
**中图分类号:** O646.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)10-0708-10

## The Atomic-Scale Characterization of Surfaces and Interfaces of Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

TONG Yuxin, ZHANG Qinghua, GU Lin

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100089, China)

**Abstract:** Lithium-ion is transferred through a variety of surfaces and interfaces in Lithium ion batteries during the process of charging and discharging. The properties of surface and interface of electrode have great influences on the power density, energy density, the rate performance, service life, as well as cycling stability. In general, the structure of surfaces and interfaces of materials are different from that of bulk, direct observation upon atomic-scale structure of electrode in different electrochemical state contributes to studying electrochemical reaction mechanism and evolution of properties and is of instructive significance to improve the properties of lithium-ion batteries. In this paper, we review the recent progress in investigations of surfaces and interfaces structure of electrode materials, introduce special interface, SEI, the phase transition of surface and doping of surface, discuss the inherent correlation between the atomic-scale structures of surfaces and interfaces of electrode materials and their performance, raise some advices to improve the performance of lithium-ion batteries and look forward to the development of lithium-ion batteries in the aspect of increasing energy density, averting side reaction of solid electrode and liquid electrolyte as well as properties improvement.

**Key words:** lithium-ion batteries; aberration-corrected scanning transmission electron microscopy; atomic scale surface and interface structure; electrochemical reaction mechanism; the phase transition of surface; interface

## 1 前 言

锂离子电池具有能量密度高、功率密度高、服役寿命长、无记忆效应等优点, 已广泛应用于消费电子、医

疗电子、电动工具等小型可充放电电池领域<sup>[1,2]</sup>, 在混合动力汽车、航空航天、船舶舰艇等领域获得了逐步推广, 并且在大规模智能电网储能新兴市场表现出巨大的应用前景<sup>[3]</sup>。随着锂离子电池应用的不断扩大, 对其性能的要求也在不断提高, 比如, 更高的能量密度、更长的服役寿命、更低的成本、更好的安全性等, 这就要求更加深入地认识锂离子电池的微观反应机制。

锂离子电池通过锂离子在正负极之间的迁移实现电能的储存和转化, 在电子及离子的迁移过程中会涉及到多个尺度的表界面效应对电池性能产生影响。从宏观尺度到微观尺度, 这些界面可以分为电极与电解液之间的

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51522212, 51421002, 51672307); 科技部973计划项目(2014CB921002)

第一作者: 仝毓昕, 女, 1996年生, 硕士研究生

通讯作者: 谷 林, 男, 1979年生, 研究员, 博士生导师,

Email: l.gu@iphy.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.04

固液界面、电极组成颗粒之间的固固界面、晶粒与晶粒之间的晶界、相与相之间的相界等。由于表界面处的原子排布、元素组成都与体相结构有较大差异, 会导致材料在表界面处形成缺陷、化学反应活性位点或存在应力的积累, 这些都会使材料表界面具有与体相结构完全不同的物理化学特性。同时, 伴随着锂离子反复脱嵌的过程。锂离子脱嵌和电子转移, 使得电极表面有可能形成新相, 产生一些具有特殊结构的相界面。表界面结构影响电子和锂离子的传输, 从而影响电池的功率密度、能量密度、充放电效率和循环性能等。电化学循环中电极表界面的结构信息能够促进更加深入的理解其化学反应机理和性能演化规律, 从而优化和开发新电极材料。常用的材料结构表征手段有 X 射线衍射 (XRD)、中子衍射 (ND)、X 射线吸收谱 (XAS)、电子显微术等。通过 XRD、ND、XAS 能够得到原子的占位、组成元素的价态和周围的化学环境等信息, 但是由于空间分辨率不足, 只能反映材料结构的整体特征<sup>[4-6]</sup>。

电子显微术包括透射电子显微术 (TEM)、扫描电子显微术 (SEM) 和扫描透射电子显微术 (STEM) 等, 随着球差校正技术的出现, 透射电子显微镜的分辨率已经能达到亚埃量级<sup>[7,8]</sup>, 高角度环形暗场扫描透射电子显微技术 (HAADF-STEM) 可得到原子分辨像<sup>[9]</sup>, 但成像衬度强烈依赖于原子序数  $Z$ , 不能直接观测轻原子, 比如电池电极材料中和重要的锂和氧。球差校正环形明场扫描透射电子显微成像技术 (ABF-STEM) 不仅可以得到能够直接解释的高分辨电子显微像, 而且图像衬度与原子序数  $Z$  的  $1/3$  次方成正比, 实现了轻重原子同时成像<sup>[10]</sup>。目前, 采用该方法已经实现了对锂、硼、碳、氮、氧甚至氢的直接成像<sup>[10-13]</sup>, 并在锂离子电池电极材料显微结构的表征中得到了广泛应用。本文综述了球差校正扫描透射电子显微镜在研究几种典型电极的表界面结构中的应用, 并探讨了结构对电池性能的具体影响。其中, 常见的正极材料包括橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$ 、层状  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和硫等, 负极材料包括层状石墨类材料和尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  等。

## 2 锂离子电池电极材料的表界面结构

### 2.1 正极材料的表界面结构

#### 2.1.1 橄榄石型 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 中的相界面——“二阶”结构

在 1997 年 Goodenough 等<sup>[14]</sup>首次提出  $\text{LiFePO}_4$  可以作为锂离子电池的正极材料, 虽然  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  的发现时间早, 已经进行了很多研究, 在实际运用中取得了一些成果, 但是仍然存在许多问题没有解决, 其中, 关于电极脱嵌锂过程中  $\text{LiFePO}_4$  到  $\text{FePO}_4$  的相转变的微观反应机制一直尚未明确。研究发现  $\text{LiFePO}_4$  的充放电过程中存在明显的

电位平台, 认为  $\text{LiFePO}_4$  在脱嵌锂过程中发生两相分离反应, 即:  $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 。为了弄清相转变的微观反应机制, 提出了很多模型, 包括核-壳模型 (core-shell model)<sup>[14]</sup>、马赛克模型 (mosaic model)<sup>[15]</sup>、新核-壳模型 (new core-shell model)<sup>[16]</sup>、多米诺模型 (domino-cascade)<sup>[17]</sup>, 但是都没能对两相结构界面的细节进行描述。

谷林等<sup>[18]</sup>采用球差校正环形明场成像技术, 直接观察到了部分脱锂的  $\text{LiFePO}_4$  单晶纳米线 ( $d=65\text{ nm}$ ) 中锂离子隔行脱出的现象, 如图 1 所示, 其中黄色圈和橘色圈分别表示锂原子存在位置和脱出位置。与石墨插层化合物中出现的单相“二阶”结构类似, 与之前所提出的两相反应的模型均不相同。之后, Malik 等<sup>[19]</sup>通过 Monte Carlo 模拟计算也发现脱嵌锂过程中存在单相反应, 形成类似阶结构的亚稳中间相, 从另一角度解释了低电子和离子电导的  $\text{LiFePO}_4$  可以快速充放电的原因。进一步研究发现, “阶”结构主要存在于  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  两相之间, 形成  $\text{LiFePO}_4$  / “阶”界面相 /  $\text{FePO}_4$  的三相共存结构, 而且“阶”结构界面存在明显的尺寸效应<sup>[20,21]</sup>, 即当颗粒尺寸由  $100\text{ nm}$  减小到  $70\text{ nm}$  时, 界面区的“阶”结构由  $2\text{ nm}$  增加到  $15\text{ nm}$ 。另外, 索懿敏等<sup>[21]</sup>研究了部分脱锂的 Nb 掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  ( $d=200\text{ nm}$ ) 纳米颗粒的原子结构, 观察到了  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  两相界面处的高度有序的“阶”结构, 表明 Nb 的掺杂并不会影响“阶”结构的形成, 说明了形成的单相“阶”结构是本征的亚稳相或者中间相。孙洋等<sup>[22]</sup>通过密度泛函理论研究“阶”结构的形成机制, 发现两相反应在热力学上是有利的, 热力学和动力学影响因素相互竞争导致  $\text{LiFePO}_4$  在脱锂过程中出现  $\text{LiFePO}_4$  / “阶”界面相 /  $\text{FePO}_4$  的三相共存结构。

另外, 当电解质中存在水汽和羟基时, 在  $\text{LiFePO}_4$  表面会生成惰性的  $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ , 这使电池循环性能差出现容量衰减, 因此提高电极材料表面结构的稳定性对改善电池性能起着很关键的作用<sup>[23]</sup>。

$\text{LiFePO}_4$  作为锂离子电池的正极时, 其电导率低是影响其性能的重要因素。为改善其电化学性能, 提出了碳包覆纳米  $\text{LiFePO}_4$  颗粒, 碳包覆层不仅可以改善纳米颗粒电极材料表面间的电子转移, 而且为电子在纳米颗粒电极材料之间和纳米颗粒电极材料和集流体之间的电子传导提供了额外的途径, 明显改善了电池的倍率性能。

#### 2.1.2 层状 $\text{LiCoO}_2$ 的表面结构相变

$\text{LiCoO}_2$  是第一代商业化锂离子电池的正极材料, 并且现在仍然主导着便携式电子设备的市场,  $\text{LiCoO}_2$  具有多种结构, 包括 O1 型、O2 型和热力学稳定的 O3 型, 其中 O1 型中的氧是 ABAB 型排列, O2 型中的氧是 ABAC

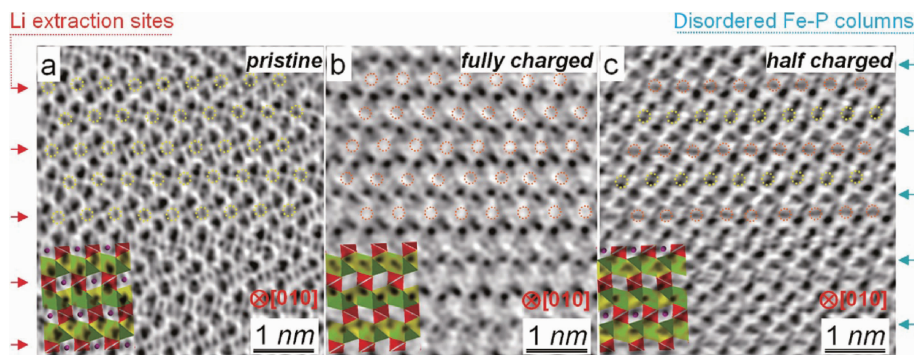


图 1 不同充电状态下  $\text{LiFePO}_4$  沿  $[010]$  方向的 ABF 像: (a) 初始状态, (b) 完全充电状态, (c) 半充电状态。

图中黄色圈和橘色圈分别表示锂占据和脱出的位置<sup>[18]</sup>

Fig. 1 ABF micrographs taken along  $[010]$  zone axis showing Li ions of partially delithiated  $\text{LiFePO}_4$  at every other row:

(a) pristine material with the atomic structure of  $\text{LiFePO}_4$  shown as inset, (b) fully charged state with the atomic structure of  $\text{FePO}_4$  shown for comparison, and (c) half charged state showing the Li staging. Note that Li sites are marked by yellow circles and the delithiated sites are marked by orange circles<sup>[18]</sup>

排列, O3 型中氧是 ABCABC 排列<sup>[24-26]</sup>。卢侠等<sup>[27]</sup>采用球差校正的扫描透射电子显微镜成像技术首次 O3 型  $\text{LiCoO}_2$  电化学过程中直接观察到了 O2 型结构,  $\text{LiCoO}_2$  经过第一个脱嵌锂过程后, 表面位置的 Co 原子从过渡金属层转移到 Li 层, 产生 Li-Co 反位缺陷, 使得表面 Li 层的衬度相比于体相明显增加, 如图 2 所示, 材料的表面结构从层状结构变成了盐岩结构。表面 Co 原子占据 Li 层的八面体位置会导致表面层间距与体相不同, 阻碍锂离子在 Li 层的迁移, 从而影响电池的倍率性能。Zheng 等<sup>[28]</sup>对  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  三元正极材料的研究表明, 第一

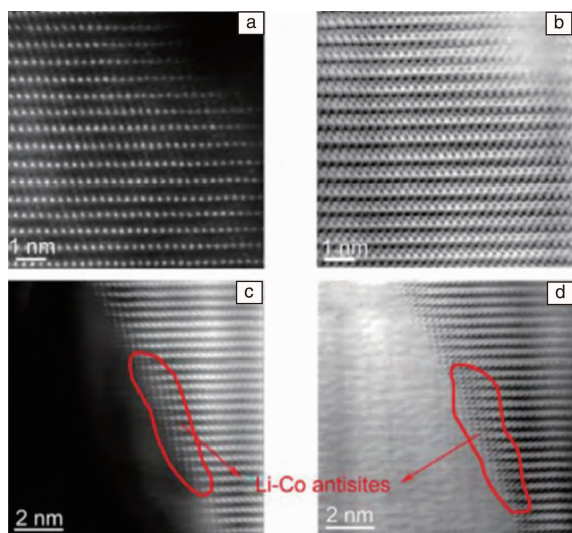


图 2  $\text{LiCoO}_2$  纳米颗粒充放电前后沿  $[010]$  方向的 HAADF 像和 ABF 像: (a) 和 (b) 初始状态; (c) 和 (d) 放电至 3.0 V<sup>[27]</sup>

Fig. 2 HAADF and ABF images taken along  $[010]$  of  $\text{LiCoO}_2$  nanoparticles after and before charging: (a) and (b) pristine  $\text{LiCoO}_2$ , (c) and (d) discharge to 3.0 V<sup>[27]</sup>

次电化学循环后, 电极表面过渡金属离子迁移至 Li 层, 导致表面结构相变, 并认为阳离子互占位使表面结构相变是电化学循环可逆容量损失的主要原因。为了提高其可逆容量, 可以考虑采用表面包覆的方法, 来抑制电化学循环过程中结构相变。此外, 可以采用掺杂的方法, 使更多的锂离子从晶格中脱出, 提高电池的能量密度。降低  $\text{LiCoO}_2$  的成本和提高较高温度下的循环性能也是重要的研究方向。

### 2.1.3 层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 中的表面掺杂改性

2001 年, Thackeray 和 Johnson<sup>[29]</sup>提出了一种具有复合结构的材料, 其结构是一层  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和一层  $\text{LiMO}_2$  或一层  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{etc.}$ ) 复合而成, 并且证明了其比容量达到  $250 \sim 300 \text{ mAh/g}$ <sup>[29,30]</sup>, 使用该材料作为正极的锂离子电池的能量密度达到了  $300 \text{ WhKg}^{-1}$ , 比  $\text{LiCoO}_2$  作为正极材料时最大能量密度  $220 \text{ WhKg}^{-1}$  大很多。富锂层状氧化物作为锂离子电池的正极材料, 具有比容量高、成本较低、安全性好的优点, 近年来受到广泛关注。但是, 富锂层状材料作为锂离子电池正极时, 存在循环过程中容量损失和电压衰减的问题<sup>[31]</sup>, 这些问题与锂离子的扩散系数低有很大关系。

有研究表明采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ <sup>[32]</sup>、 $\text{AlF}_3$ <sup>[33]</sup> 进行表面包覆可以在一定程度上缓解这些问题, 因为表面包覆可以抑制 SEI<sup>[34]</sup> 和表面相<sup>[35]</sup> 的形成, SEI 和表面相均是导致锂离子扩散系数低的原因<sup>[36,37]</sup>。但是这种方法只能提高电极表面区锂离子的扩散系数, 而不能提高电极内部。此外, 纳米结构使电子和锂离子的扩散路径显著缩短以改善电池的倍率性能, 但是同时也会导致体积膨胀和副反应等问题。

Qing 等<sup>[39]</sup>提出电极表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂的方法,

能够提高富锂层状颗粒电极材料的扩散动力学,从而改善电池的性能。利用  $\text{Na}^+$  浓度驱动扩散,通过煅烧在熔融的  $\text{NaCl}$  中的富锂层状材料实现表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂,电极材料结构示意图如图 3。采用球差校正扫描透射电子显微镜观察电极表面,如图 4,表明电极表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂后  $\text{Na}^+$  进入到 Li 层。由于堵塞效应使得存在很多缺陷的富锂层状结构更加稳定,而且使(003)和(104)晶面间距增大促进了  $\text{Li}^+$  的扩散,如图 5。纯净的富锂材料和表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂富锂材料的充放电曲线如图 6,可以看出表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂富锂材料具有更大的可逆容量和更好的循环性能。通过对电极材料表面近平衡结构的观察,深入了解电化学循环中的脱嵌锂机制,进而针对性地指导电极材料的改性。掺杂改变锂离子扩散的动力学,为改善电极材料中的锂离子扩散和表面结构稳定性提供了思路。

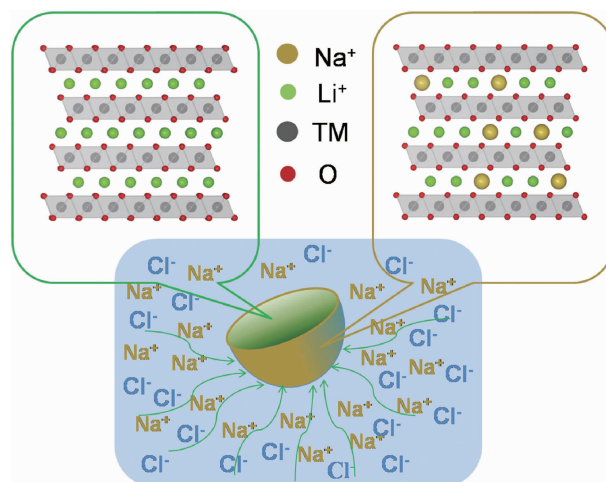


图 3 表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂电极结构示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of the structure design of gradient surface  $\text{Na}^+$  doping Li-rich material<sup>[39]</sup>

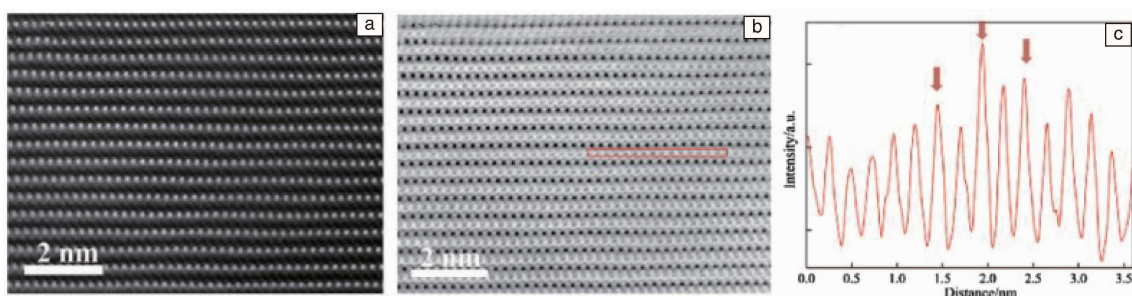


图 4 表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂的富锂材料表面的沿[010]方向的 STEM 照片: (a) HAADF 图, (b) ABF 图和(c) ABF 的衬度曲线<sup>[39]</sup>

Fig. 4 STEM of gradient surface  $\text{Na}^+$  doped Li-rich material surface along [010] zone axis: (a) HAADF image, (b) ABF image, and (c) ABF line profile<sup>[39]</sup>

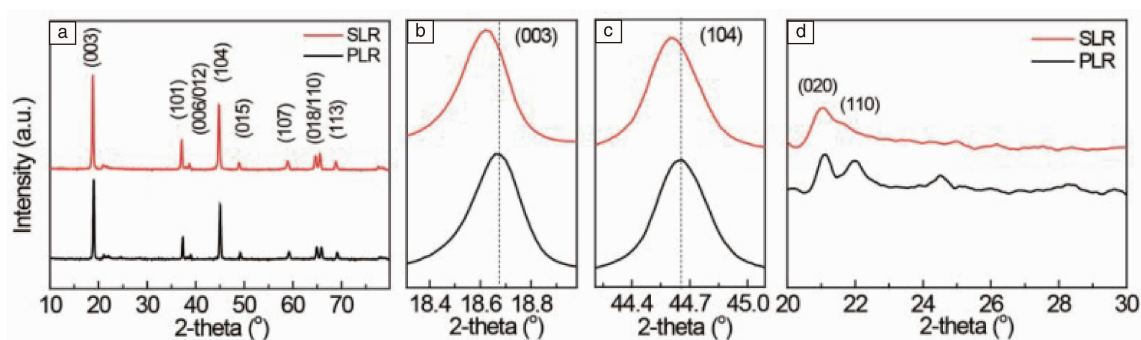


图 5 (a) ~ (d) 纯净的富锂材料和表面  $\text{Na}^+$  浓度梯度掺杂富锂材料的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of pristine Li-rich material and gradient surface  $\text{Na}^+$  doped Li-rich material



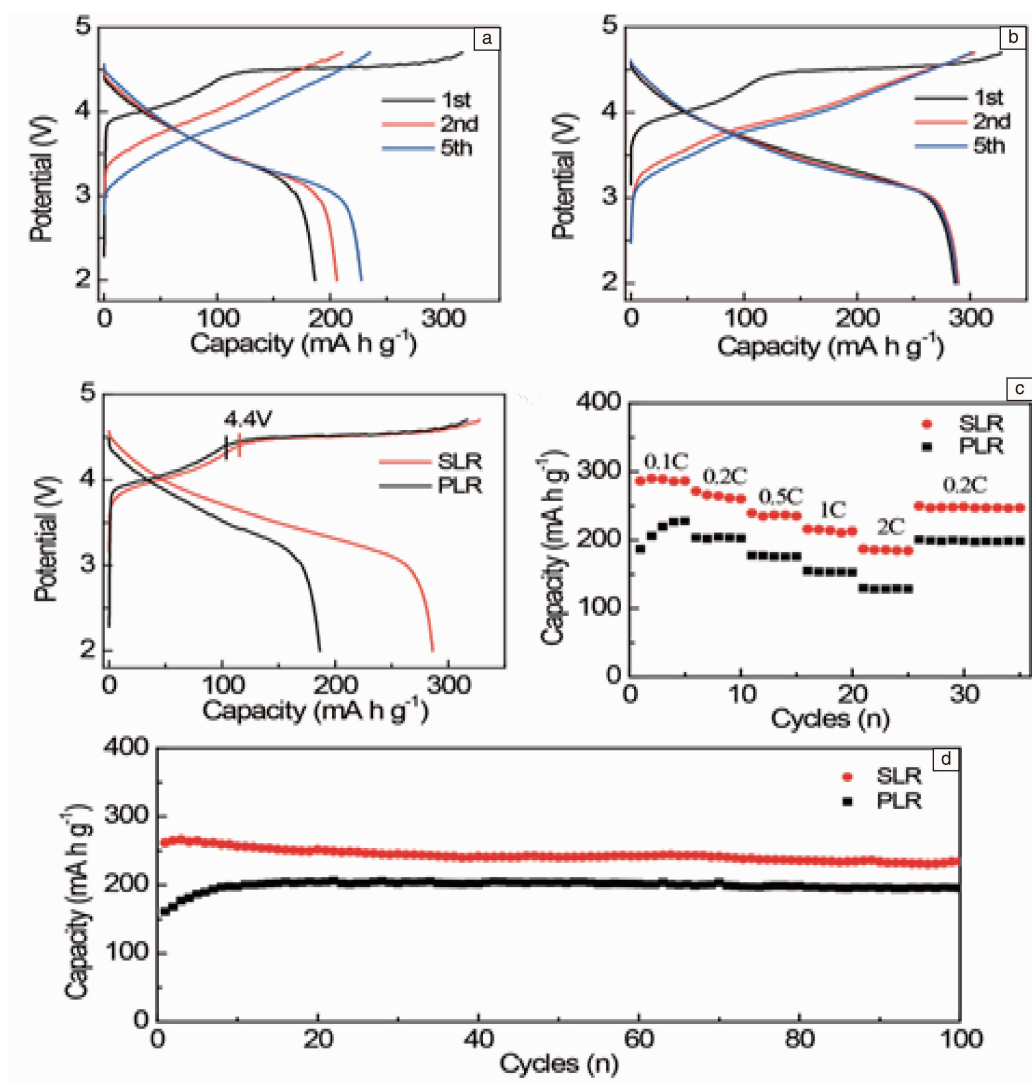


图 6 纯净的富锂材料和表面 Na<sup>+</sup>浓度梯度掺杂富锂材料在 0.1 C 时的充放电曲线(a)和(b); 纯净的富锂材料和表面 Na<sup>+</sup>浓度梯度掺杂富锂材料在 0.2 C 时的倍率性能和循环稳定性(c)和(d); 所有曲线均是在 25 °C 时电压在 2.0 ~ 4.7 V 范围内得到的<sup>[34]</sup>

Fig. 6 Charge-discharge curves of pristine Li-rich material and gradient surface Na<sup>+</sup> doped Li-rich material at 0.1 C, respectively (a) and (b).

Rate performance (c) and cycling stability (d) tested at 0.2 C of pristine Li-rich material and gradient surface Na<sup>+</sup> doped Li-rich material.

All of them were tested at 25 °C with voltage ranging from 2.0 to 4.7 V versus Li<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup><sup>[34]</sup>

#### 2.1.4 尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面结构相变

尖晶石型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种重要锂离子电池的正极材料, 具有功率密度高、成本低、安全性能好等优点, 并且已经成功地应用于电动汽车<sup>[40]</sup>。但是, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在电化学循环和长时间存储过程中会出现严重的容量衰减的问题, 尤其是在温度升高的情况下。对于出现该问题的原因提出了很多理论, 包括在高电位下电极材料与电解液发生反应<sup>[41]</sup>、尖晶石结构到岩盐结构的转变导致非平衡锂化<sup>[42]</sup>和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面锰溶解<sup>[43,44]</sup>等。其中, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面锰溶解被认为是电池容量衰退的主要原因, 但是其具体机理还待进一步研究, 而且锰溶解的速率会随着 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中锂含量的减小而增大, 其原因也尚不明确。

唐代春等<sup>[45]</sup>采用球差校正扫描透射电子显微镜高角度环形暗场成像技术观察了不同状态下 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面结构, 如图 7, 脱锂的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表面 Mn 原子从 16d 位置迁移至 Li 原来所占据的 8a 位置, 生成了 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相, 充电电压升高, 表面相变区域越大。放电过程中, 表面中的 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相逐渐减少, 当放电到 3.0 V 时, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相基本消失, 表面相与体相结构完全相同, 充放电过程中电极表面的相变示意图如图 8。电极表面 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相在充放电状态下的出现和消失被认为是锰溶解的主要原因, 并且提出了锰溶解的两种可能的机制: ① Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中四面体位置的 Mn<sup>2+</sup> 溶于电解液后形成与电极内部相似的结构; ② Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 完全溶解于电解液中。由此可见, 表面结构相

变导致锰溶解, 损耗电极活性物质造成容量衰减, 循环性能差, 要改善电池循环性能就要稳定电极表面结构, 可以考虑采用表面包覆或者形成 SEI 膜的方法。

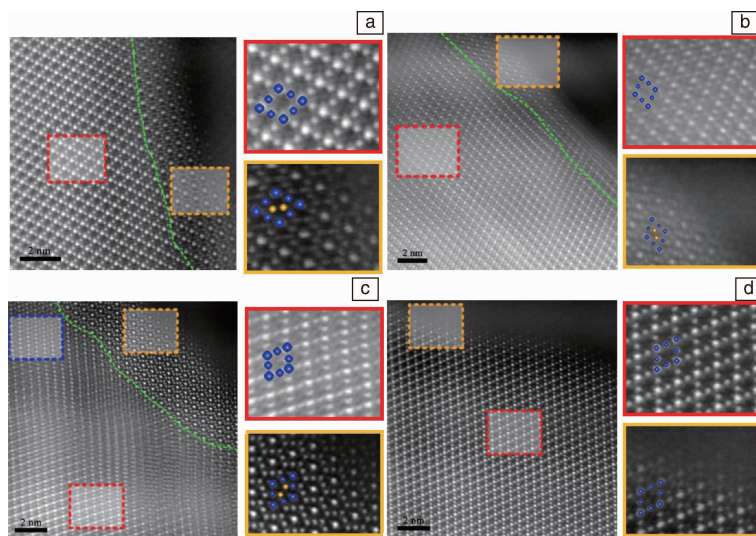


图 7 不同充放电状态下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  沿 (110) 带轴的 HAADF 像: (a) 充电至 4.1 V; (b) 充电至 4.3 V; (c) 放电至 4.0 V; (d) 放电至 3.0 V。在所选择区域的放大图像中, 位于 16d 和 8a 位置的 Mn 原子列衬度分别用蓝色和橙色球表示, 表面相变区域与体相的边界由绿色虚线标示<sup>[45]</sup>

Fig. 7 HAADF images taken along the (110) zone axis of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode charged to 4.1 V (a) and 4.3 V (b) and discharged to 4.0 V (c) and 3.0 V (d). Magnified views of selected regions are shown in the right panels, where the contrast corresponding to the Mn columns at 16d and 8a sites is indicated by blue and orange spheres, respectively. The boundary between the bulk and the surface regions is marked by the green dashed line<sup>[45]</sup>

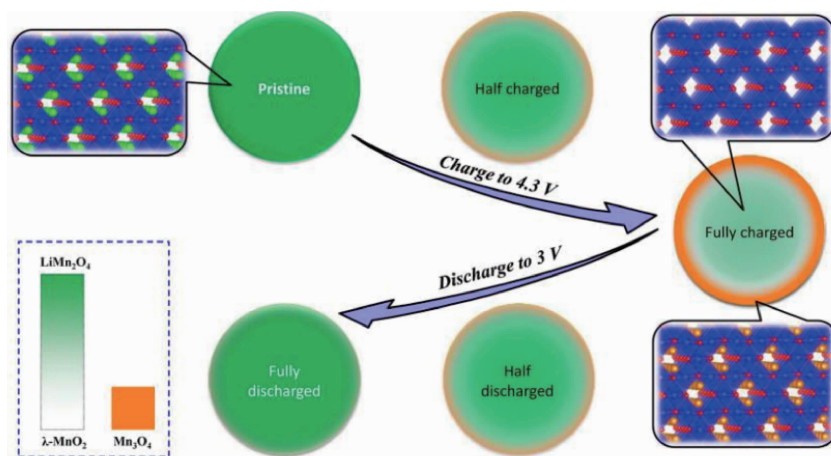


图 8 充放电的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  颗粒的相变示意图。绿色的透明度代表了  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  中锂的浓度, 其中完全透明的绿色代表  $\lambda\text{-MnO}_2$  相, 完全不透明的绿色代表  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  相, 橙色代表  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相。充电过程中,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相在表面区形成, 并在电压为 4.3 V 时达到最大, 之后的放电过程中  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相逐渐减少, 在放电结束时几乎全部消失<sup>[45]</sup>

Fig. 8 Schematic of phase evolution of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  particle upon charge/discharge. The lithium concentration of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  is represented by the transparency of green color where the fully transparent green color indicates  $\lambda\text{-MnO}_2$  and the fully opaque green color indicates  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . The  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase is indicated by the orange color. During the charge process, the  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase forms at the surface region and its amount reaches a maximum after being charged to 4.3 V. The surface  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase decreases gradually on the subsequent discharge process, and it is almost negligible at the end of discharge<sup>[45]</sup>

### 2.1.5 锂硫二次电池中硫电极的 SEI 膜和相界面

锂硫二次电池具有很高的理论比容量 ( $1673 \text{ mAhg}^{-1}$ ) 和能量密度 ( $2600 \text{ WhKg}^{-1}$ )<sup>[46]</sup>, 并且硫的成本低, 储量非常丰富。锂硫电池已经成为电池领域的研究热门, 但是仍然存在一些问题有待解决, 硫是绝缘体, 电极在充放电过程中发生膨胀, 锂硫之间化学反应复杂以及多硫化物的溶解造成的穿梭效应等都造成了锂硫电池性能不理想。为了提高硫的导电性, 常采用良好导电性的材料与其复合, 其中碳材料是使用最多也最有效的载体, 比如乙炔黑、多孔碳、石墨烯、碳纳米管等。在液体电解质的锂硫电池中, 由于穿梭效应造成容量衰减和过充现象, 为了解决该问题尝试了电极添加剂、电解质添加剂、设计阻挡层、采用固体电解质等方法。常见的电解质添加剂有  $\text{LiNO}_3$ <sup>[47]</sup>,  $\text{LiBOB}$ <sup>[48]</sup> 和  $\text{P}_2\text{S}_5$ <sup>[49]</sup> 等。 $\text{LiNO}_3$  作为电解液添加剂对提高锂硫电池库仑效率效果尤为明显, 目前被广泛使用。Aurbach 等<sup>[47]</sup> 通过红外光谱 (FTIR) 及光电电子能谱 (XPS) 等谱学手段对加入  $\text{LiNO}_3$  的锂硫电池进行了研究, 认为  $\text{LiNO}_3$  的加入有助于在金属锂负极表面原位形成一层致密且稳定的 SEI 膜, 从而有效阻挡溶解于电解液中多硫离子进一步与金属锂反应。

要改善锂硫电池的性能, 先要清楚其电池电化学反应的微观机制。采用原位 X 射线衍射方法研究其反应机制, 但是空间分辨率不高, 不能表征反应的细节。杨振中等<sup>[50]</sup> 采用原位透射电子显微镜并结合电子能量损失谱 (EELS) 研究了碳包覆的硫纳米颗粒的锂化过程, 得到了锂硫电池的电化学反应机理。进行固态锂硫电池电极反应过程的示意图如图 9, 锂化过程中, 硫部分转化为多晶硫, 部分转化为  $\text{Li}_2\text{S}$ , 发生了相分离, 这之前报道的存在电压平台一致<sup>[51]</sup>。相分离不仅减小了扩散距离, 而且  $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}$  相界面的网状结构有助于电子和离子的传导。随着锂化进行, 多晶硫全部转化为  $\text{Li}_2\text{S}$ 。虽然实验中碳包覆硫电极很稳定, 但是仍与实际情况有一定差别, 高能电子束和真空都有可能改变相变动力学, 尽管如此, 实验中对硫电极的反应机制的探索对固态锂硫电池性能的改善提供了新的思路。

要改善锂硫二次电池的性能, 一方面可以考虑设计比表面积大的硫载体, 充分利用硫, 提高能量密度, 另一方面, 抑制穿梭效应, 形成 SEI 或者采用固体电解质等。虽然采用固体电解质避免了穿梭效应, 但是固体电解质的电导率低, 因此, 要开发新的固体电解质或电极活性物质, 减小界面接触电阻。

### 2.2 负极材料尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的相界面结构

尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为一种重要的锂离子电池的负极材料, 尽管其成本较高, 导电性差, 但是由于其循环

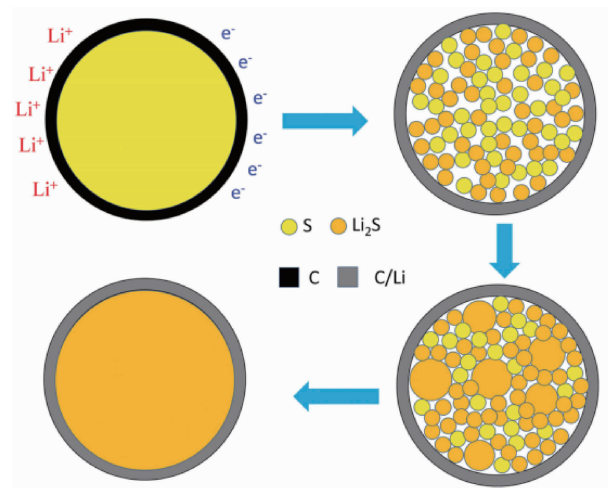


图 9 固态锂硫电池的电化学反应机制示意图: (a) 碳包覆的纯净的硫样品; (b) 锂化初始阶段 S 和  $\text{Li}_2\text{S}$  相分离; (c) S 相减少,  $\text{Li}_2\text{S}$  相增多; (d) 完全锂化后纯的  $\text{Li}_2\text{S}$  相<sup>[50]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of the electrochemical mechanism of a solid-state Li-S battery: (a) Pristine S sample with the carbon coating; (b) The phase separation of S and  $\text{Li}_2\text{S}$  during the early stage of the lithiation process; (c) The phase of S reduces and that of  $\text{Li}_2\text{S}$  increases as the lithiation process progresses; (d) The pure  $\text{Li}_2\text{S}$  phase formed at the end of lithiation process<sup>[50]</sup>

寿命长, 较高的嵌锂电位, “零应变”等优点, 仍然在锂离子动力电池领域展现出巨大的应用前景<sup>[52]</sup>。但是一个较严重的问题是  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在充放电以及储存过程中, 电极会发生胀气, 影响电池性能<sup>[53]</sup>。

从晶体学结构看, 尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  属于立方晶系, 它可以看做  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ , 其中 Li,  $[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]$  和 O 分别占据 8a, 16d 和 32e 位置。在电化学循环过程中, 8a 位置处的 Li 和嵌入的 Li 进入到空的 16c 位置, 直到所有的 16c 位置被填满, 这将导致尖晶石型  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  转变成岩盐结构的  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的充放电过程中表现出一非常平坦的电压平台, 表明锂离子在  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  晶格中的脱嵌是一个两相反应<sup>[54]</sup>, 即  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。采用球差校正的环形明场成像技术, 卢侠等<sup>[55]</sup> 首次在原子尺度上直接观察到了部分锂化的纳米颗粒中  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的两相共存结构, 如图 10 所示, 进而证实了两相反应机制。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (区域 1) 和  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (区域 2) 两相形成完全共格界面, 如图 10a 和 10b 中的黄线所示, 使其具有零应变的特性。如图 10d 中的黑点所示,  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  由表面向内部延伸, 在两相界面处  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  中的锂离子偏离 16c 的位置, 靠近邻近的 O 原子, 与第一性原理计算的结果一致, 如图 10e。



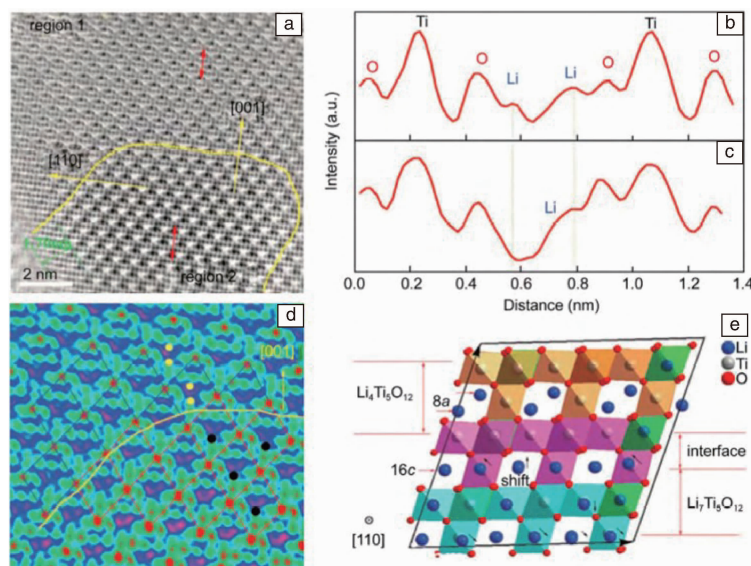


图 10  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  两相共存区沿  $[110]$  方向的 ABF 像: (a) 黄色线表示两相界面, 绿色平行线标示不同于体相的表层结构; (b)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  与 (c)  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的衬度曲线; (d) 放大的两相边界结构 ABF 像; (e) 第一性原理模拟的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  两相界面结构示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 10 Interfacial structure in partially lithiated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sample viewed along the  $[110]$  direction: (a) ABF image near the interface between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  phase (region 1) and  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  phase (region 2). The yellow line indicates the boundary of the interface; (b) and (c) Line profiles of region 1 and region 2, respectively; (d) Colored ABF image of the two phases near the interface, where the 8a sites occupied in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and the 16c sites occupied in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  are marked as yellow and black dots, respectively; (e) The relaxed interfacial structure simulated by DFT calculations, where the Li 16d-O octahedrons are shown in green. The remarkable shifts of  $\text{Li}^+$  ion at the 16c sites in  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  region are indicated by black arrows<sup>[54]</sup>

为了解决  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性差, 锂离子扩散系数低的问题, 将其纳米化并在表面进行包覆被认为是有效方法<sup>[56-58]</sup>。王永庆等<sup>[59]</sup>控制水热反应中的 Li/Ti 投料比和前驱体的煅烧温度, 首次合成了侧面包覆金红石  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米片, 如图 11 所示。电化学测试发现金红石  $\text{TiO}_2$  包覆的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  表现出更加优异的动力学特性, 表明控制电极表面结构可以有效地改善电池的电化学性能, 表面修饰为改善电极材料的性能提供了新的思路。

之后, 卢侠等<sup>[60]</sup>采用球差校正扫描透射电子显微成像技术, 研究不同化学状态下球形  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米颗粒的表面结构, 如图 12 所示, 发现表面 (110) 面上  $d_{\text{AB}}$  和  $d_{\text{CD}}$  的长度是体相的 1.15 倍, 表面 (111) 面上  $d_{\text{AB}}$  和  $d_{\text{CD}}$  的长度是体相的 1.5 倍, 表明电极表面发生了结构弛豫, 甚至表面重构。表面弛豫导致 16d 位置处的 Ti 原子迁移至 Li 离子晶格中的 16c 位置, 在电极表面产生了一些与内部不同的 Ti-O 配位体。除了表面弛豫和重构, 表面悬键也是重要的电化学活性中心, 从图 12 中可以看出电极表面有很多 Ti 原子, 可能是不饱和的 Ti-O 键, 当电极暴露在空中时, 将会吸附水汽和  $\text{CO}_2$ 。因此, 这种类型的 Ti 原子 (或者 Ti-O) 很容易形成  $\text{Ti-O-R}$  ( $\text{R}: \text{Li}^+, \text{H}^+, \text{CH}^+$

或其他有机原子团), 这会破坏  $\text{TiO}_6$  八面体的对称性, 造

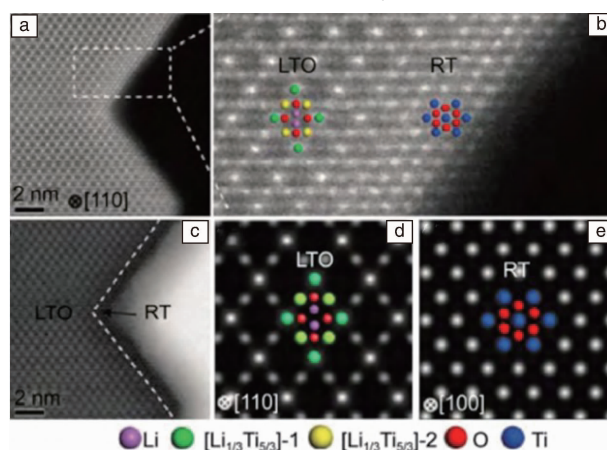


图 11 金红石  $\text{TiO}_2$  包覆的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米片 STEM 照片: (a) 和 (b) 纳米片沿  $[110]$  晶向的 HAADF 像; (c) 对应的 ABF 像; (d) 模拟的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和 (e) 金红石  $\text{TiO}_2$  的 HAADF 像<sup>[59]</sup>

Fig. 11 STEM images of LTO-RT-600: (a) and (b) HAADF as well as (c) corresponding ABF images of LTO-RT-600 NSs. The simulated HAADF images of (d) LTO projected from  $[110]$  direction and (e) rutile- $\text{TiO}_2$  projected from  $[100]$  direction. The insets show the arrangements of atoms<sup>[59]</sup>



成 Ti-O 键不可逆地伸长/缩短并且形成了电子/空穴捕获中心。表面结构弛豫和重构,表面悬键这些微小的表面结构变化都可能在脱嵌锂过程中发生,但是具体的分子反应机制和释放气体的原因,还待进一步阐明。

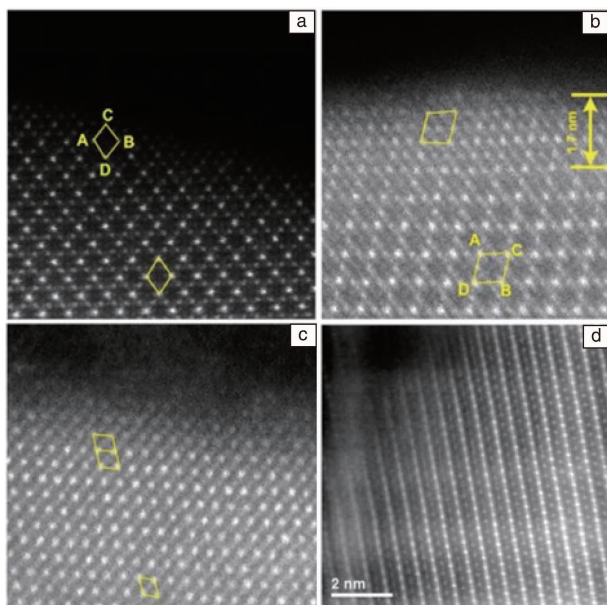


图 12  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  原子尺度表面结构的 HAADF 像: (a) 沿  $[110]$  方向没有杂项相的表面结构; (b) 表面  $[110]$  方向 8a 位置处存在明显的 Li-Ti 无序; (c) 和 (d) 沿  $[111]$  方向和  $[121]$  方向的表面像<sup>[60]</sup>

Fig. 12 Images of atomic-scale surface structures of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  samples obtained with STEM-HAADF techniques; (a) Clean  $[110]$  surface; (b)  $[110]$  surface with obvious Li-Ti disorders in the 8a site; (c)  $[111]$  and (d)  $[121]$  surfaces<sup>[60]</sup>

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的“零应变”特性有利于电池和电极材料的稳定,可以实现长的循环寿命,考虑到其胀气问题可能是由于电极表面活性高造成的,因此,可以采用表面修饰的方法来降低其表面反应活性。

### 3 结 语

锂离子电池的表界面问题是影响锂离子电池性能最关键的问题之一,也是锂离子电池领域最活跃的研究热点之一。对表界面问题的深入理解需要依赖多尺度、高精度的分析手段。球差校正透射电子显微镜以及原位透射电镜的发展,使得对电极材料的表面界面结构进行原子尺度的原位表征变为可能,极大地促进了人们对电化学反应过程中表界面反应机制的深入理解,对电极材料的设计和开发具有指导意义。

目前,发展高能量密度液态锂离子电池仍然是科研界及产业界关注的重点。传统的表征手段已经无法满足

人们对深层次物理化学问题理解的需要。球差电子显微镜的发展,让研究人员能够从原子尺度理解材料在电化学反应过程中经历的种种变化,曾经困扰着人们的许多难以解决的科学技术难题,如:材料表面相变规律对材料电化学循环稳定性的影响、材料内部相的分布与迁移规律对材料动力学性质的改变、相变过程对材料产气及电压衰减的影响等,都在逐渐为人们所理解。以这些理解为基础建立的材料设计方案已经初见成效,正推动着液态锂离子电池能量密度向着理论极限不断迈进。

未来,固态化必将是锂离子电池以及所有液态电池发展的终极目标。固态电池以其优异的能量密度以及安全特性正逐渐为人们所关注,而固态化带来的新的挑战也等待着人们去探索。电极与电解质的固固界面、全固态条件下材料新的表界面相变机理以及固相间互扩散形成的过渡相等,这些问题都制约着固态电池的发展。球差校正透射电子显微镜以及原位透射电镜技术在解决这些关键问题上具有极大的优势,能够帮助人们快速精确地找到问题背后最本征的物理化学起因,从而对症下药快速解决问题。希望在球差电子显微镜以及其他高精度表征手段的发展与帮助下,能够带领我们在新的领域不断进取,解决关键的基础科学、技术难题。

### 参考文献 References

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Thackeray M M, Wolverton C, Iasscs E D, et al. *Energy Environ Sci* [J], 2012, 5(7): 7854-7863.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M, et al. *Science*[J], 2011, 334(6058): 928-935.
- [4] Reimers J N, Dahn J R. *J Electrochem Soc*[J], 1992, 139(8): 2091-2097.
- [5] Sharma N, Peterson V K, Elcombe M M, et al. *J Power Sources*[J], 2010, 195(24): 8258-8266.
- [6] Yoon W S, Grey C P, Balasubramanian M, et al. *Chem Mater*[J], 2003, 15(16): 3161-3169.
- [7] Haider M, Uhlemann S, Schwan S, et al. *Nature*[J], 1998, 392(6678): 768-769.
- [8] Batson P E, Dellby N, Krivanek O L. *Nature*[J], 2002, 418(6898): 617-620.
- [9] Pennycook S J, Jesson D E. *Phys Rev Lett*[J], 1990, 64(8): 938-941.
- [10] Findlay S D, Shibata N, Sawada H, et al. *Ultramicroscopy*[J], 2010, 110(7): 903-923.
- [11] Lin Y R, Ho C Y, Hsieh C Y, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2014, 104(12): 121909.
- [12] Gu L, Zhu C B, Li H, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(13): 4661-4663.
- [13] Ishikawa R, Okunishi E, Sawada H, et al. *Nat Mater*[J], 2011, 10

- (4): 278–281.
- [14] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B, *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144(4): 1188–1194.
- [15] Anderson A S, Thomas J O. *J Power Sources*[J], 2001, 97(3): 498–502.
- [16] Laffont L, Delacout C, Gibt P, *et al.* *Chem Mater*[J], 2006, 18(23): 5520–5529.
- [17] Delmas C, Maccario M, Croguennec L, *et al.* *Nat Mater*[J], 2008, 7(8): 665–671.
- [18] Gu L, Zhu C B, Li H, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(13): 4661–4663.
- [19] Malik R, Zhou F, Ceder G. *Nat Mater*[J], 2011, 10(8): 587–590.
- [20] Zhu C B, Gu L, Suo L M, *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2014, 24(3): 312–318.
- [21] Suo L M, Han W Z, Lu X, *et al.* *Phys Chem Chem Phys*[J], 2012, 14(16): 5363–5367.
- [22] Sun Y, Lu X, Xiao R J, *et al.* *Chem Mater*[J], 2012, 24(24): 4693–4703.
- [23] Cuisinier M, Martin J F, Dupre N, *et al.* *Electrochem Commun*[J], 2010, 12(2): 238–241.
- [24] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, *et al.* *Mater Res Bull*[J], 1980, 15(6): 783–789.
- [25] Delmas C, Braconnier J J, Hagenmuller P. *Mater Res Bull*[J], 1982, 17(1): 117–123.
- [26] Carlier D, Saadoune I, Suard E, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2001, 144(3): 263–276.
- [27] Lu X, Sun Y, Jian Z L, *et al.* *Nano Lett*[J], 2012, 12(12): 6192–6197.
- [28] Zheng S J, Huang R, Makimura Y, *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2011, 158(4): A357–A362.
- [29] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughney J T, *et al.* *Mater Chem*[J], 2005, 15(23): 2257–2267.
- [30] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, *et al.* *J Mater Chem*[J], 2007, 17(30): 3112–3125.
- [31] Verde M G, Liu H D, Carroll K J, *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6(21): 18868–18877.
- [32] Cho J, Kim T G, Lee J G, *et al.* *Power Sources*[J], 2005, 146(1): 58–64.
- [33] Rosina K J, Jiang M, Zeng D, *et al.* *Mater Chem*[J], 2012, 22(38): 20602–20610.
- [34] Jiang M, Key B, Meng Y S, *et al.* *Chem Mater*[J], 2009, 21(13): 2733–2745.
- [35] Xu Bo, Fell R C, Chi M, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4(6): 2223–2233.
- [36] Yu X Q, Liu Y C, Gu Lin, *et al.* *Adv Energy Mater*[J], 2014, 4(5): 1300950.
- [37] Wu F, Li N, Su Y F, *et al.* *J Mater Chem*[J], 2012, 22(4): 1489–1497.
- [38] Wei G Z, Lu X, Ke F S, *et al.* *Adv Mater*[J], 2010, 22(39): 4364–4367.
- [39] Qing R P, Shi J L, Xiao D D, *et al.* *Adv Energy Mater*[J], 2016, 6(6): 1501914.
- [40] Park O K, Cho Y, Lee S, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4(5): 1621–1633.
- [41] Pistoia G, Antonini A, Rosati R, *et al.* *Electrochim Acta*[J], 1996, 41(17): 2683–2689.
- [42] Thackeray M M, Shao-Horn Y, Kahaian A J, *et al.* *Electrochem Solid-State Lett*[J], 1998, 1(1): 7–9.
- [43] Jang D H, Shin Y J, Oh S M, *et al.* *Electrochem Soc*[J], 1996, 143(7): 2204–2211.
- [44] Zhan Chun, Lu Jun, Kropf A J, *et al.* *Nat Commun*[J], 2013, 4(9): 2437.
- [45] Tang D C, Yang S, Yang Z Z, *et al.* *Chem Mater*[J], 2014, 26(11): 3535–3543.
- [46] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, *et al.* *Nat Mater*[J], 2012, 11(1): 19–29.
- [47] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2009, 156(8): A694–A702.
- [48] Xiong S Z, Kai X, Hong X B, *et al.* *Ionics*[J], 2012, 18(3): 249–254.
- [49] Lin Z, Liu Z C, Fu W J, *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2013, 23(8): 1064–1069.
- [50] Yang Z Z, Zhu Z Y, Ma J, *et al.* *Adv Energy Mater*[J], 2016, 6(20): 1600806.
- [51] Nagao M, Imade H, Narisawa, *et al.* *J Power Sources*[J], 2013, 222(2): 237–242.
- [52] Zhu G N, Wang Y G, Xia Y Y, *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2012, 5(5): 6652–6667.
- [53] He Y B, Li B H, Liu M, *et al.* *Sci Rep*[J], 2012, 2(12): 913.
- [54] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N J, *et al.* *Electrochem Soc*[J], 1995, 142(5): 1431–1435.
- [55] Lu X, Zhao L, He X Q, *et al.* *Adv Mater*[J], 2012, 24(24): 3233–3238.
- [56] Chen L, Li X L, Liu H J, *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2007, 154(7): A692–A697.
- [57] Park K S, Benayad A, Kang D J, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2008, 130(45): 14930–14931.
- [58] Zhao L, Hu Y S, Li H, *et al.* *Adv Mater*[J], 2011, 23(11): 1385–1388.
- [59] Wang Y Q, Gu L, Guo Y G, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134(18): 7874–7879.
- [60] Lu X, Gu L, Hu Y S, *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137(4): 1581–1586.